

JP-A-10-306187

Published on November 17, 1998

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-306187

(43) 公開日 平成10年(1998)11月17日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

C 0 8 L 27/06

C 0 8 L 27/06

C 0 8 K 5/04

C 0 8 K 5/04

5/10

5/10

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願平9-131669

(22) 出願日

平成9年(1997)5月6日

(71) 出願人 000108214

ゼオン化成株式会社

東京都港区芝公園二丁目4番1号

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 増田 敏夫

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

ゼオン化成株式会社川崎研究所内

(72) 発明者 荻原 学

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

ゼオン化成株式会社川崎研究所内

(74) 代理人 弁理士 友松 英爾 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 塩化ビニル系樹脂組成物のフォギングを防止するとともに、耐寒性、耐熱老化性を一層改善すること。

【解決手段】 (1) 平均重合度 p が $600 \sim 3000$ で、内部細孔容積が 0.20 ml/g 以上の塩化ビニル系樹脂粉末 100 重量部、(2) 主鎖の平均炭素数 n が $6 \sim 9$ のアルキル基を有するトリメリット酸エステル $8 \times$

* $0 \sim 150$ 重量部、(3) 平均重合度 q が $400 \sim 1300$ で一次粒子径分布の点からみて小さい方のモードが $0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の範囲にあり、大きい方のモードが $0.9 \sim 1.4 \mu\text{m}$ の範囲内にある2つのモードを有する微細塩化ビニル系樹脂 $5 \sim 25$ 重量部からなる組成物であって、前記(2)のトリメリット酸エステルの重量部数 L が前記 p および n との間に下記式〔I〕

【数1】

$$5 < \{ \{ (n-8) \times 5 + L \} / p \} \times 100 < 12 \quad \dots \dots \text{〔I〕}$$

の関係の有することを特徴とする粉末成形用塩化ビニル

系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 平均重合度 p が $600 \sim 3000$ で、内部細孔容積が 0.20 ml/g 以上の塩化ビニル系樹脂粉末 100 重量部、(2) 主鎖の平均炭素数 n が $6 \sim 9$ のアルキル基を有するトリメリット酸エステル $80 \sim 150$ 重量部、(3) 平均重合度 q が $400 \sim 1300$ で一次粒子径分布の点からみて小さい方のモードが*

$$5 < \{ \{ (n-8) \times 5 + L \} / p \} \times 100 < 12 \quad \dots [1]$$

の関係を有することを特徴とする粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、粉末成形加工において、成形性、非フォギング性を確保しつつ耐寒性能の向上を図り、従来のクラッシュパッドと同様な成形条件によって耐寒性を要求されるエアバッグドアの表皮材を成形できる塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車内装材には、クラッシュパッド、グローブボックス、コンソールボックス、ドアトリム、アームレスト、ヘッドレスト等には軟質塩化ビニル樹脂製品が多用されている。その中で、クラッシュパッド、グローブボックス、コンソールボックス、ドアトリム等には発泡ウレタンで裏打ちされた粉末成形、特に粉末スラッシュ成形用塩化ビニル系樹脂製品が多く使用されている。更に、近年は、エアバッグドアとクラッシュパッドを一体成形あるいは同一型を用いた一括成形を行い、発泡ウレタンの裏打ち工程も従来の別発泡から一体発泡の方向で生産のコストダウンを図る方向にある。

【0003】エアバッグドアは、衝突時のエアバッグの急激な膨張により開く機構になっており、衝撃による破損が生じ易い。特に、低温時の作動では表皮材が脆性破壊して、その破片の飛散による二次的災害の発生が懸念されており、そのため従来のクラッシュパッド材性能に比べて大幅な耐寒性、耐熱老化性が求められている。

【0004】従来、塩化ビニル樹脂組成物の耐寒性、耐熱老化性の向上を図るため可塑剤を多量に添加する必要があったが、そうすると、メルト性、スラッシュ成形時の粉切れ性が悪い（熱金型にコンパウンドを回転させながら所定のシート肉厚が得られるまで接触溶融させ、その後コンパウンドが入っているボックスを金型より分離させ、金型面の粉末コンパウンドの溶融を完成させるが、金型の回転が終了した時点でボックス内に回収されるべきコンパウンドが金型面に部分的に付着する現象で、シート重量が設定以上になり、溶融の不完全箇所が裏打ちウレタンの接着を阻害する等の不具合を発生する性質をいう）という二律背反の問題点をかかえている。

【0005】これらの問題点に対処するため、先に本出願人は特開昭60-90221号公報において、塩化ビニル系樹脂 100 重量部と可塑剤 $30 \sim 130$ 重量部を

* $0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の範囲にあり、大きい方のモードが $0.9 \sim 1.4 \mu\text{m}$ の範囲内にある2つのモードを有する微細塩化ビニル系樹脂 $5 \sim 25$ 重量部からなる組成物であって、前記(2)のトリメリット酸エステルの重量部数 L が前記 p および n との間に下記式(1)

【数1】

$80 \sim 150^\circ\text{C}$ で混合した後、 70°C 以下に冷却し、ついで粒径 $0.1 \sim 10 \mu$ 、好ましくは 1μ 前後のダスティング用塩化ビニル系樹脂 $1 \sim 20$ 重量部を配合することを特徴とする粉末焼結用塩化ビニル樹脂組成物の製法を提案した。この公報においては可塑剤として、代表的なジオクチルフタレートのようなフタル酸エステル類；ジオクチルアジベートのようなアジピン酸エステル類と並んでトリメリット酸の高級アルコールエステルの使用が可能であるとしており、前記塩化ビニル系樹脂としては、平均重合度 $500 \sim 1500$ 、粒度分布 $50 \sim 300 \mu$ のものが推奨されており、ダスティング用塩化ビニル系樹脂としては重合度 $500 \sim 3500$ のものが示されている。

【0006】これに対して、特開平5-279485号（特許登録番号第2550258号）公報は、前記技術において前記塩化ビニル系樹脂の累積細孔容積を 0.270 cc/g 以上とし、可塑剤をトリメリット酸エステルとすることにより、初期加工性、流動性、非フォギング性にすぐれた粉末焼結用塩化ビニル樹脂組成物が得られることを報じている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、塩化ビニル系樹脂組成物のフォギングを防止するとともに、耐寒性、耐熱老化性を一層改善する点にある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、粉末成形に用いて耐寒性、耐熱老化性に優れ、成形時の粉切れ性が良く、かつ得られたシートのフォギング性に問題の無い積層体を得るための塩化ビニル系樹脂組成物を鋭意検討した結果、下記の発明を完成するに至ったものである。

【0009】すなわち、本発明は、(1) 平均重合度 p が $600 \sim 3000$ で、内部細孔容積が 0.20 ml/g 以上の塩化ビニル系樹脂粉末 100 重量部、(2) 主鎖の平均炭素数 n が $6 \sim 9$ のアルキル基を有するトリメリット酸エステル $80 \sim 150$ 重量部、(3) 平均重合度 q が $400 \sim 1300$ で一次粒子径分布の点からみて小さい方のモードが $0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の範囲にあり、大きい方のモードが $0.9 \sim 1.4 \mu\text{m}$ の範囲内にある2つのモードを有する微細塩化ビニル系樹脂 $5 \sim 25$ 重量部からなる組成物であって、前記(2)のトリメリット酸エステルの重量部数 L が前記 p および n との間に下

記式〔1〕

* * 【数2】

$$5 < \{ (n-8) \times 5 + L \} / p \times 100 < 12 \quad \dots \dots [1]$$

の関係有することを特徴とする粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【0010】前記(1)の塩化ビニル系樹脂や前記

(2)の塩化ビニル系樹脂としては、下記のような塩化ビニルの単独重合体の他、塩化ビニルを50重量%以上の主成分とする共重合体を含むものである。塩化ビニル共重合体の場合の共単量体としては、例えば、エチレン、プロピレンなどのオレフィン類；塩化アリル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、三フッ化塩化エチレンなどのハロゲン化オレフィン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル類；イソブチルビニルエーテル、セチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；アリル-3-クロロ-2-オキシプロピルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのアリルエーテル類；アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メチルメタクリレート、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジエチル、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、そのエステルまたはその酸無水物類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル類；アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライドなどのアクリルアミド類；アリルアミン安息香酸塩、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドなどのアリルアミンおよびその誘導体類などを挙げることができる。これらの塩化ビニル系樹脂は、懸濁重合法により得られたものであることが好ましい。

【0011】前記(1)の塩化ビニル系樹脂は、平均重合度600~3000、好ましくは800~2500、とくに好ましくは1000~2500である。高い耐寒性を発現させるためには、可塑剤の添加量を増大させるか、可塑剤分子中のアルキル鎖長が長い物を選ぶと良い。しかし、これらの手法は可塑剤吸収性を悪化させる傾向にあり、コンパウンドの粉体性の低下を招き、粉切れ性に問題を生じる。そこで塩化ビニル系樹脂のポロシティーを高め、可塑剤吸収性を良くする必要がある。塩化ビニル系樹脂のポロシティーは内部細孔容積で示さ ※40

$$5 < \{ (n-8) \times 5 + L \} / p \times 100 < 12 \quad \dots \dots [1]$$

の関係有するものであることが必要である。

【0016】ダスティング剤は、コンパウンドの粉体流動性を向上させるために添加されるが、この選択の如何によってはフォギング性への影響がある。可塑剤の添加量が增大すると可塑剤に含まれる未反応アルコール等の低沸点物によりフォギング性を増大するという悪影響が発生するので、ダスティング剤の選択は重要である。

【0017】一般に、微細塩化ビニル系樹脂を一次粒子径分布の点からみると、つぎのようなものがある。

※れ、内部細孔容積は0.20ml/g以上、好ましくは0.25ml/g以上が必要である。一般にポロシティーは重合度と相関しており、重合度が高いほどポロシティーも高い傾向にある。

【0012】前記平均重合度は、JIS K6721に規定する測定方法に従ったものであり、前記内部細孔容積は、アミンコ社製の水銀圧入式ポロシメーターを使用し、常圧から14,000psi Gまでの加圧の間に塩化ビニル系重合体粒子1g当り圧入された水銀の容量で示した。

【0013】前記トリメリット酸エステルはフタレート系可塑剤に比べて、非フォギング性は優れているが塩化ビニル系樹脂への吸収性が劣る。そこで耐寒性能の向上を図るためには、可塑剤の添加量の増量あるいはアルキル鎖長が長く、ノルマル率の高い物が有効である。可塑剤の添加量は80~150部、好ましくは90~140部であり、80部より少ないと耐寒性を確保できず、150部より多いと焼結シートが柔らかく脱型時にシートが伸びてしまい、ウレタン発泡時に表皮に皺が発生したり、取扱も困難となり好ましくない。前記(1)の塩化ビニル系樹脂の平均重合度が大きい場合はトリメリット酸エステルの量は多い方が好ましい。

【0014】前記トリメリット酸エステルの分子構造において、耐寒性に影響を及ぼす要因としては、アルキル基の鎖長があるが、主鎖長の影響が大きく、側鎖の鎖長の影響は小さい。アルキル基の主鎖長は平均で6以上9以下であり、より好ましくは7~8である。アルキル基の主鎖長が6未満のトリメリット酸エステル系可塑剤では大幅に添加量を増やさなければならず、物性の低下をもたらす。また、アルキル基の主鎖長が9より大の場合は塩化ビニル系樹脂への吸収性が劣り、粉体性の悪化で粉切れ性に問題が発生する。アルキル基の主鎖と側鎖を含めた全鎖長も耐寒性に影響を与えるが、側鎖の影響はすくなく、主鎖長の影響が大きい。

【0015】前記(2)のトリメリット酸エステルの重量部数Lが前記pおよびnとの間に下記式〔1〕

【数3】

(a) 粒径分布が2モード分布をもつもの(粒径分布が2つのピークをもつもの)このものは、播種乳重合法によって得られたものに多く見られる。

(b) 粒径分布が正規分布に近い分布をもつもの微細懸濁重合法によって得られたものに多く見られる。0.1~2.5μmの範囲、とくに一般的には0.9~1.2μmの範囲のものが多い。

(c) 粒径分布が1モード分布をもつもの乳重合法によって得られるものに多く見られる。一般

に0.1~0.5 μ mの範囲に1つのモードをもつ場合が多い。

【0018】本発明者らは、これら(a)~(c)の各タイプの微細塩化ビニル系樹脂をダスティング剤として用いることにより、そのフォギング性について調査した。その結果、(b)のタイプのものはフォギングをおこす傾向が強く、(c)のタイプのものはダスティング剤としての効果がないことが分かった。その理由は、

(b)のタイプのものは重合時に用いる副資材に起因するものと予想され、(c)のタイプのものは粒径が前記(a)および(b)の塩化ビニル系樹脂の粒径に較べて小さいため、表面積が相対的に非常に大きくなり、それに起因して可塑剤の吸収速度が大きすぎ、前記(1)の塩化ビニル系樹脂に吸着した可塑剤まで吸収する傾向があるためと考えられる。これに対して(a)のタイプのもののうち、小さい方のモードが0.1~0.4 μ mの範囲内にあり、大きい方のモードが0.9~1.4 μ mの範囲内にあって、小さい方のモードに属する粒子が微細塩化ビニル系樹脂全体の1~30重量%存在することが好ましく、より好ましくは5~20重量%を占めるものを選択した場合には、前記(1)の塩化ビニル系樹脂と前記(3)の微細塩化ビニル系粒子とに対する可塑剤吸収性のバランスに優れ、かつダスティング剤としての機能にも優れ、そのうえ、フォギングもおこさないことが判明した。

【0019】前記(3)の微細塩化ビニル系樹脂の添加量は5部~25部、好ましくは8部~17部である。5部未満では粉体性が低下し、25部より大きくなるとダスティング剤が余剰となり、コンパウンド系が不均一となり好ましくない。

【0020】前記一次粒子径分布の測定方法は下記のとおりである。すなわち、微細塩化ビニル系樹脂の粉末を水に分散し、超音波振とう器により、0.5重量%の分散液を調製したのち、これを(株)堀場製作所製のレーザー回折/散乱式粘度分布測定器「LA-910」にかけて粒径分布を測定する。

【0021】前記(1)の塩化ビニル系樹脂と前記(3)の微細塩化ビニル系樹脂の組合わせ方はとくに制限はなく、前記(1)の塩化ビニル系樹脂として、塩化ビニル系ホモポリマーを用いたときは、前記(3)の微細塩化ビニル系樹脂としては塩化ビニル系ホモポリマーまたは塩化ビニルと他の前記共重合性モノマーとの共重合体を用いることができ、前記(1)の塩化ビニル系樹脂として、塩化ビニル共重合体を用いたときも前記(3)の微細塩化ビニル系樹脂としては塩化ビニル系ホモポリマーまたは塩化ビニルと他の前記共重合性モノマーとの共重合体を用いることができる。

【0022】本発明の組成物には、通常の塩化ビニル系樹脂組成物に配合できる種々の添加剤を配合することができる。

【0023】熱や光に対する安定剤としては、一般のPVC用のものとくに粉体成形用安定剤を用いることができる。前者の例としては、ゼオライト、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、けい酸カルシウム、各種金属石鹸、有機すず系安定剤、鉛系安定剤、アンチモン系安定剤などの金属系安定剤のほか、有機ホスファイト系安定剤、エポキシ系安定剤、ポリオール系安定剤、含窒素化合物安定剤、含硫黄化合物安定剤、フェノール系抗酸化剤などを挙げることができ、後者の例としては、特開昭62-270645号公報、特開平3-66738号公報、特開平5-156106号公報、特開平6-279640号において提案されているハイドロタルサイト類化合物、過塩素酸バリウム、過塩素酸マグネシウムのような過塩素酸化合物、過塩素酸導入型ハイドロタルサイト類化合物や特開平1-268745号公報、特開平6-279640号において提案されている β -ジケトン類の併用を挙げることができる。また、これらの流動性と安定性を向上させる目的で特開平5-156106号公報と同様にゼオライトを併用することもできる。

【0024】ハイドロタルサイトは一般式

【化1】 $Mg_{1-x}R_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot mH_2O$
($0 < x \leq 0.5$ の実数、 m は0または実数、 R はAl、CrまたはFeである。)で示される含水炭酸塩鉱物で六方晶系、リョウ面体三方格子で、この群に属する鉱物は互いに同形である。ジャ紋岩や他のマグネシウムを多く含む岩石中に低温の熱水作用の産物として産するが、本発明においては、このような天然物であってもよく、また合成品であってもよい。合成方法としては、特公昭46-2280号公報、特公昭50-30039号公報、特公昭51-29129号公報、特開昭61-174270号公報などに記載の公知の方法を例示することができる。また、本発明においては、その結晶構造、結晶粒子径あるいは結晶水の有無およびその量などに制限されることなく使用することが可能である。また、ハイドロタルサイトは、前記ハイドロタルサイトと過塩素酸とを水中で任意の比率で反応させ、ハイドロタルサイト中の CO_3 の一部または全部を ClO_4 に置換した過塩素酸一部導入型または過塩素酸導入型のものを用いてもよい。添加量は、塩化ビニル樹脂100重量部に対して通常0.01~5.0重量部である。

【0025】また、本発明においては、塩化ビニル系樹脂組成物の通常の配合成分である充填剤、帯電防止剤、着色剤、難燃剤、発泡剤、離型剤などは必要に応じて適宜使用することができる。

【0026】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0027】実施例に用いた組成は下記のとおりである。

(5)

特開平10-306187

7

8

重量部

塩化ビニル樹脂（塩化ビニル単独重合体）（表1参照）

100

トリメリット酸エステル（表2参照）

変量

微細塩化ビニル樹脂（塩化ビニル単独重合体）（表3、4参照）

変量

ハイドロタルサイト

1

過塩素酸ナトリウム

0.5

紫外線吸収剤

0.2

ステアリン酸亜鉛

0.2

顔料

2

【0028】前記組成物のブレンドは、前記トリメリット酸エステルとダスティング剤である微細塩化ビニル樹脂を除く各成分をヘンシェルミキサーに入れて混合し、温度が80℃に上昇した時点で、前記トリメリット酸エステルを添加し、ドライアップ後、50℃まで冷却した段階で前記微細塩化ビニル樹脂を添加、混合して粉体成形用塩化ビニル系樹脂組成物を調製した。これらの組成物は、その評価結果は表5～9に示した。また、本発明の「粉切れ性」、「メルト性」、「劣化後の伸び」、「フォギング性」、「エアバック展開試験」は、つぎの方法により測定した。なお、以下の表中のアンダーラインは本発明の要件を満たしていないことを示している。

【0029】

塩化ビニル樹脂（A～F市販品）

	A	B	C	D	E	F
平均重合度	1000	800	1300	1400	2500	700
内部細孔容積(ml/g)	0.257	<u>0.181</u>	0.277	0.357	0.420	<u>0.148</u>

【0030】

※ ※【表2】

トリメリット酸エステル（アルキル基の平均主鎖鎖長）

	I	II	III	IV	V
n - C ₆	100		18	25	100
n - C ₇			77		
n - C ₈					
n - C ₉			5	25	
n - C ₁₀			25		
iso - C ₇	100				
2Ethyl Hexyl			25		
iso - C ₉					
平均主鎖鎖長	8	6	7.74	6.75	9

【0031】

40 【表3】

微細塩化ビニル樹脂 (a₁～a₃市販品)

	a ₁	a ₂	a ₃
平均重合度	850	700	1500
粒径分布	2モード分布 主モード 1.1μm 従モード 0.2μm	2モード分布 主モード 1.2μm 従モード 0.2μm	2モード分布 主モード 1.2μm 従モード 0.2μm

【表4】

微細塩化ビニル樹脂 (b₁、b₂、c市販品)

	b ₁	b ₂	c
平均重合度	850	850	900
粒径分布	正規様の分布 ピーク 1.1μm 0.2～2.2μm に広く分布	正規様の分布 ピーク 1.2μm 0.2～2.5μm に広く分布	1モード分布 0.2μm

【0032】(粉切れ性) 100×110×50mmの箱型金型(ニッケル製肉厚3mm)を230℃に加熱した後、粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物300gを入れたステンレス製パウダーボックスを伏せて取り付け、360度の往復回転を行い、60秒間放置後に水中に浸しパウダーボックスをはずして生成したシートを取り出し、シートの裏面(金型に接しない面)の状態を観察した。シートの厚みによりつぎの基準で評価した。

○: シート厚みは見掛け上平準化している

×: シートに凹凸があって厚みが不均一

【0033】(メルト性) 前記粉切れ性のテストにおけるシートの裏面を観察し、つぎの基準で評価した。

○: 光沢あり

×: 光沢なし

【0034】(劣化後の伸び) 300×200×3mmの金型(ニッケル製)を250℃に加熱し、粉末塩化ビニル系樹脂組成物を乗せて10秒間経過後、反転して融着していない余剰のパウダーを除いた後、30秒間放置して焼結し、その後金型ごと水に浸して冷却し、シートを剥がす。得られた塩化ビニル樹脂シートから145mm×200mmのシートを切出して147mm×217mm×10mmの金型の中に敷き、変性MDI系イソシアネート16.9gとポリエーテルポリオール(トリエチレンジアミン1.0重量%、水1.6重量%含有)31.4gを混合してシートの上に注ぎ、金型を密閉した。10分後に表皮1mm厚に9mm厚の発泡ポリウレタンが裏打ちされた試料を金型から取り出す。110℃ギヤーオープン中で2000時間保って劣化させた後、

表皮シートを剥がし、JIS K7127 4号ダンベルで前記表皮シートを打ち抜き-10℃で伸びを測定する。このときの引張速度は200mm/秒で行った。この値が20%以上であれば耐寒性良好と判断される。劣化すると10%以下の値となる。

【0035】(フォギング性) 前記粉切れ性のテストで得られた50×100×1mmの粉末塩化ビニル系樹脂組成物製シートのサンプルを硝子瓶に入れ、透明な硝子板で蓋をした後、100℃のオイルバス中で20時間放置した後、硝子板のヘーズ(曇り度)を測定した。試験機は、スガ試験機(株)製の自動直読ヘーズコンピューター 型式HGM-2DPを用いた。この値が小さいほどフォギングが発生しないことを示している。

【0036】(エアバッグの展開試験) エアバッグリッドの金型を250℃に加熱して粉体成形用塩化ビニル系樹脂組成物を入れ、10秒後に反転して余剰の粉体を除き、30秒置いて焼結させてから金型ごと水冷して、シートを剥す。前記劣化試験後の伸びの項と同じ要領で発泡ポリウレタンをシートに裏打ちし、110℃のギヤーオープン中に置いて2000時間経過させた後、-10℃の雰囲気エアバッグドアに取付けて背面のエアバッグを衝撃により膨らませてドアを瞬間的に開放させてから、ドア表面のシートを観察し、下記の基準で判定する。

○: シートに伸びが見られる程度で亀裂が生じない

×: シートに亀裂が見られる

【0037】

【表5】

		実施例1	実施例2	実施例3
塩化ビニル樹脂		A	D	E
トリメリット酸 エステル	I	100	130	140
	II			
	III			
	IV			
	V			
微細塩化ビニル 樹脂	a ₁	15	15	17
	a ₂			
	a ₃			
式(1)の値		10	9.28	5.6
粉切れ性		○	○	○
メルト性		○	○	○
劣化後の伸び		50	120	140
フォギング性		1.2	2.3	2.5
エアバッグ展開試験		○	○	○

【0038】

【表6】

		実施例4	実施例5	実施例6
塩化ビニル樹脂		A	A	A
トリメリット酸 エステル	I II III IV V	100	110	100
微細塩化ビニル 樹脂	a ₁ a ₂ a ₃	15	17	15
式(1)の値		9.0	10.0	9.9
粉切れ性		○	○	○
メルト性		○	○	○
劣化後の伸び		20	50	40
フォギング性		2.0	1.8	1.8
エアバッグ展開試験		○	○	○

【0039】

【表7】

		実施例7	実施例8	実施例9
塩化ビニル樹脂		C	C	C
トリメリット酸 エステル	I	110	100	95
	II			
	III			
	IV			
	V			
微細塩化ビニル 樹脂	a ₁	15	16	16
	a ₂			
	a ₃			
式(1)の値		8.0	8.1	7.7
粉切れ性		○	○	○
メルト性		○	○	○
劣化後の伸び		70	80	50
フォギング性		2.0	2.4	2.5
エアバッグ展開試験		○	○	○

【0040】

【表8】

		比較例1	比較例2	比較例3
塩化ビニル樹脂		<u>B</u>	<u>F</u>	D
トリメリット酸 エステル	I	80	85	65
	II			
	III			
	IV			
	V			
微細塩化ビニル 樹脂	a ₁	10	10	15
	a ₂			
	a ₃			
式(1)の値		10	<u>12.1</u>	<u>4.6</u>
粉切れ性		○	×	○
メルト性		○	○	×
劣化後の伸び		0	-*	○
フォギング性		1.8	-	2.0
エアバッグ展開試験		×	-*	×

*：シートの凹凸が大きく、均一な厚みのシートが得られなかった。

【0041】

【表9】

		比較例4	比較例5	比較例6
塩化ビニル樹脂		A	A	A
トリメリット酸 エステル	I	100	100	100
	II			
	III			
	IV			
	V			
微細塩化ビニル 樹脂	<u>b₁</u>	15	<u>15</u>	<u>15</u>
	<u>b₂</u>			
	<u>c</u>			
式(1)の値		10.0	10	10.0
粉切れ性		○	○	○
メルト性		×	○	○
劣化後の伸び		50	50	50
フォギング性		1.6	6.7	7.2
エアバッグ展開試験		×	○	○

【0042】

【表10】

		比較例7
塩化ビニル樹脂		A
トリメリット酸 エステル	I II III IV V	100
微細塩化ビニル 樹脂	<u>b₁</u> <u>b₂</u> <u>c</u>	 <u>15</u>
式(1)の値 粉切れ性 メルト性 劣化後の伸び フォギング性		10.0 × ○ -＊ 1.1
エアバッグ展開試験		×

＊：シートの凹凸が大きく、均一な厚みのシートが得られなかった。

【0043】表5～10を総合すると、つぎのようなことが言える。すなわち、本発明の要件を備える実施例1～9の粉体成形用塩化ビニル系樹脂組成物は粉切れ性、メルト性が良く、成形して得られるシートはフォギングを殆ど起こさない。また、劣化試験後の伸びも良好で、エアバッグ展開試験でも亀裂を生じず、従って耐寒性が良かった。実施例2および3では、前記(1)成分の平均重合度が実施例1の前記(1)の成分より大きいので、前記(2)のトリメリット酸エステルを多く用いることにより、劣化試験後の伸び、エアバッグ展開試験の良い成形品が得られた。実施例4は、実施例1との対比でトリメリット酸エステルのアルキル基の主鎖炭素数を8から6に下げた配合であり、前記(2)の成分の使用部数が同じなので劣化試験後の伸びで見ると耐寒性がやや低下したが合格範囲と判断される。実施例5は、実施例4との対比で前記(2)のトリメリット酸エステルの部数を10重量部増した配合であり、その劣化試験後の伸びが向上した。また、劣化試験後の伸びで耐寒性を見ると、実施例5のものは実施例1との対比で、トリメリット酸エステルのアルキル基の主鎖炭素数2の減少が、その使用量10重量部増にほぼ匹敵していることが判る。実施例6は、実施例1との対比でトリメリット酸エステルのアルキル基の主鎖炭素数を8から平均値で7.7に心もち下げた配合である。この場合は、可塑剤成分

の使用部数が同じでも、劣化試験後の伸びが若干低下し、実施例4の結果と併せて考えると、耐寒性へのトリメリット酸エステルのアルキル基の炭素数の影響が表われていると認められる。実施例7は、実施例5と対比して、前記(1)の成分である塩化ビニル樹脂の平均重合度を上げる一方、トリメリット酸エステルのアルキル基の主鎖炭素数を6から平均値で6.8に心もち上げた場合である。劣化試験後の伸びが向上していることから、耐寒性には前記(1)の成分の平均重合度の上昇よりトリメリット酸エステルのアルキル基の影響の方が強いことが伺える。実施例8は、実施例7との対比で、前記(3)の微細塩化ビニル樹脂成分の相違を無視すれば、トリメリット酸エステルのアルキル基の主鎖炭素数を6.8から9に上げ、一方トリメリット酸エステルの使用量を110重量部から100重量部に低下した配合であるが、劣化試験後の伸びから見る耐寒性が、これら2要因の調整により殆ど同等になることが判る。実施例9は、実施例8と対比してトリメリット酸エステル量を5重量部減じたもので、劣化試験後の伸びが合格範囲ではあるが若干低下した。

【0044】内部細孔容積が本発明の規定より小さい前記(1)の成分である塩化ビニル樹脂を用いた比較例1および2は、共に不満足な結果を示した。特に、内部細孔容積が著しく小さいFを用いた比較例2では、粉切れ

性が悪いので一定厚みのシート成形ができず、その他の試験に進み得なかった。数式の値が規定範囲より小さい比較例3は、メルト性が悪く耐寒性を見る2つの試験で不満足な結果を与えた。前記(3)の成分である微細塩化ビニル樹脂が2モードの粉径分布でありながら、平均重合度が規定より大の a_1 を用いた比較例4はメルト性が悪い結果を示した。前記(3)の成分として正規様分布に近い分布の b_1 および b_2 を用いた比較例5と6は、*

*フォギングがひどく、また1モード分布のCを用いた比較例7は粉切れ性が悪く、一様なシート成形ができず、試験が行えなかった。

【0045】

【効果】本発明により、フォギング性を抑制するとともに、粉切れ性、メルト性、耐寒性、耐熱老化性およびエアバッグ展開性が改善された粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物を提供することができた。

フロントページの続き

(72)発明者 林 英明

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
ゼオン化成株式会社川崎研究所内

(72)発明者 鶴飼 順三

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 西村 秀雄

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO,